

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06234822 A**

(43) Date of publication of application: **23.08.94**

(51) Int. Cl **C08F299/00**

(21) Application number: **05023007**

(22) Date of filing: **10.02.93**

(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**

(72) Inventor: **TONE SEIJI
TAKEMOTO TOSHIO
MAKINO TAKAYUKI
NAKADA AKIRA
YAMAMOTO NAOKI**

(54) **PRODUCTION OF GRAFT COPOLYMER**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a method for producing an acrylic or a methacrylic graft copolymer excellent in weather resistance, transparency, etc.

CONSTITUTION: This method for producing a graft copolymer is to copolymerize a methacrylic acid ester-based macromonomer having 3000-100000 number-average molecular weight, 340°C glass transition

temperature and (meth)acryloyl group at one terminal with an acrylic or a methacrylic acid ester capable of providing homopolymer thereof having 20°C glass transition temperature.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234822

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 F 299/00

識別記号
MRN

庁内整理番号
7442-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-23007

(22)出願日 平成5年(1993)2月10日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者 刀禰 誠司

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72)発明者 竹本 俊夫

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72)発明者 槇野 隆之

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 グラフト共重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 耐候性や透明性等に優れた(メタ)アクリル系グラフト共重合体の製造方法を提供する。

【構成】 数平均分子量が3000~100000でありガラス転移温度が40℃以上である片末端に(メタ)アクリロイル基を有するメタクリル酸エステル系マクロモノマーと、その単独重合体のガラス転移温度が0℃以下である(メタ)アクリル酸エステルとを共重合するグラフト共重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が3000~100000でありガラス転移温度が40℃以上である片末端に（メタ）アクリロイル基を有するメタクリル酸エステル系マクロモノマーと、その単独重合体のガラス転移温度が0℃以下である（メタ）アクリル酸エステルとを共重合するグラフト共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐候性や透明性等に優れた（メタ）アクリル系グラフト共重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高分子材料の高機能化、高性能化を目的としてブロック共重合体やグラフト共重合体の開発が従来より行われている。最近では片末端に重合性官能基を有するオリゴマーやポリマー（マクロモノマー）の合成技術の進歩により、これを用いたグラフト共重合体の開発と応用に関心が集められている。マクロモノマーの合成法やグラフト共重合体の製造法としては、現在までに種々の方法が提案されている。例えば、Milkovich等のアニオン重合法により合成したマクロモノマーによるグラフト共重合体の製造方法（特開昭47-21486号公報、特開昭50-116586号公報等）、ICI社やDu Pont社のラジカル重合法により合成したマクロモノマーによるグラフト共重合体の製造方法（特公昭43-11224号公報、特公昭43-16147号公報、USP 3689593 号公報等）、東亜合成化学工業社のグループトランスファー重合法による片末端にビニルフェニル基を有するマクロモノマーの製造方法（特開昭62-62801号公報）などがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記及びの方法においては、マクロモノマーの重合性ビニル基とコモノマーの共重合反応性比によってグラフト共重合体の組成に分布が生じるので、組成分布制御対策としてマクロモノマーやコモノマーの添加速度を制御する必要があり、また得られる共重合体も耐候性や透明性が不十分である。また前記の方法では、分子設計通りに構造が規制されかつ熔融流動性、耐候性、透明性及び機械特性に優れたグラフト共重合体を高収率で得ることが難しい。

【0004】 本発明の目的は、グラフト共重合体の幹部及び枝部を構成する（メタ）アクリル酸エステルの成分の組成比を幅広い範囲で選択可能であり、さらに幹部の鎖長と共に枝部の鎖長も制御された、耐候性、透明性及び機械特性に優れた（メタ）アクリル系グラフト共重合体を高収率で製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、数平均分子量が3000~100000でありガラス転移温度が40℃以上

である片末端に（メタ）アクリロイル基を有するメタクリル酸エステル系マクロモノマーと、その単独重合体のガラス転移温度が0℃以下である（メタ）アクリル酸エステルとを共重合するグラフト共重合体の製造方法にある。

【0006】 本発明において用いられる片末端に（メタ）アクリロイル基を有するメタクリル酸エステル系マクロモノマーは共重合によってグラフト共重合体の枝部となる成分である。

10 【0007】 このメタクリル酸エステル系マクロモノマーの主鎖は、メタクリル酸メチル（MMA）等の一種または二種以上のメタクリル酸エステル単位で構成されるものであり、主鎖中には、メタクリル酸、アクリル酸エステル、アクリロニトリルなどのビニルモノマー単位が少量含まれていてもよい。マクロモノマーの片末端にある（メタ）アクリロイル基としてはアクリロイル基であることが好ましい。

20 【0008】 このマクロモノマーのGPC法により測定される数平均分子量は3000~100000の範囲である。分子量がこの範囲より小さいと十分な特性を有するグラフト共重合体を得ることが困難であり、分子量がこの範囲を超えると反応性が低下する。分子量は5000~50000の範囲にあることが好ましい。又、このマクロモノマーのガラス転移温度は40℃以上であるが、60℃以上であることがより好ましい。

30 【0009】 このようなマクロモノマーは、例えばMMAなどをアニオン重合し、次いでハロゲン含有（メタ）アクリロイル化合物と反応させる方法、メルカプト酢酸の存在下でMMAなどをラジカル重合し、次いでグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステルと反応させる方法、トリメチルシロキシエチルトリメチルシリルジメチルケテンアセタールを開始剤としてMMAなどをグループトランスファー重合し、次いで（メタ）アクリロイルクロリドと反応させる方法などにより得ることができる。共重合特性や得られる共重合体の熔融成形性を考慮するとグループトランスファー重合法で製造されたものが最も好ましい。

40 【0010】 本発明において前記マクロモノマーと共重合される（メタ）アクリル酸エステルとしては、そのモノマー成分のみを重合して得られるポリ（メタ）アクリル酸エステルのガラス転移温度が0℃以下となるものが用いられる。

【0011】 その具体例としてアクリル酸エチル（EA）、アクリル酸ブチル（BA）、メタクリル酸ラウリル（LMA）などが挙げられる。これらは二種以上混合して用いることができるが、アクリル酸エチル（EA）、アクリル酸ブチル（BA）が好ましい。

50 【0012】 この（メタ）アクリル酸エステルはマクロモノマーと共重合してグラフト共重合体の幹部を構成する。

【0013】共重合反応におけるマクロモノマーと（メタ）アクリル酸エステルとの組成比は特に限定されないが、得られるグラフト共重合体中において両成分の組成がおおよそ20〜80/80〜20重量%程度であることが好ましい。

【0014】本発明においてグラフト共重合体の重合方法としては主に溶液重合法や溶液懸濁重合法が採用されるが、溶媒を使用しない重合反応法も可能である。

【0015】溶液重合法の場合、溶媒としては、塩素化炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン（THF）、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが使用される。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例にてより具体的に説明する。実施例において各種物性は下記の方法により評価した。引張弾性率、引張破断強度、破断伸びは、ASTM D-638に準拠した。光線透過率は、ASTM D-1003 に準拠した。ただし、樹脂の厚みは3.2mmとした。耐候性は、サンシャインウエザーマーター3000時間暴露後の伸び保持率及び黄色度変化（ ΔYI ）で評価した。

【0017】参考例1 片末端にアクリロイル基を有するMMAマクロモノマーの合成

乾燥アルゴン下で400mlの無水THF中にトリメチルシロキシエチルトリメチルシリルジメチルケテンアセタール2.8g（10.0mmol）とトリスジメチルアミノスルファートリメチルシリルピフルオライド（ $TAS^+(CH_3)_3, SiF_6^-$ ）0.03g（0.11mmol）を加え、さらに乾燥MMA200g（2.0mol）を滴下し、0℃で3時間重合させた。次いでこの重合物を塩酸入りメタノール液6リットル中に加え、沈殿物をメタノールで洗浄し、150℃で12h真空乾燥した。この結果、 $M_n=21000$ 、 $M_w/M_n=1.10$ の片末端に水酸基を有するポリMMAが180g得られた（収率90%）。

【0018】さらにこのポリMMA90g（水酸基量4.3mmol）を450mlの無水THFに溶解し、トリエチルアミン1.01g（10.0mmol）、塩化アクリロイル0.91g（10.0mmol）を加え室温で24h反応させた。この反応物をメタノール10リットル中に加え、沈殿物をメタノールで洗浄し50℃で12h真空乾燥した。この結果、片末端にアクリロイル基を有するMMAマクロモノマーが81g得られた（収率90%）。なお末端へのアクリロイル基の導入率はNMRにより測定したところ96%であった。また、示差走査熱分析（DSC）より測定したガラス転移温度は102℃であった。

【0019】参考例2 片末端にメタクリロイル基を有するMMAマクロモノマーの合成

参考例1にて合成した片末端に水酸基を有するポリMMA90g（水酸基量4.3mmol）を450mlの無水THFに溶解し、トリエチルアミン1.01g（10.0mmol）、塩化メタクリロイル1.05g（10.0mmol）を加え、室温で24h反応させ

た。この反応物をメタノール10リットル中に加え、沈殿物をメタノールで洗浄し50℃で12h真空乾燥した。この結果、片末端にメタクリロイル基を有するMMAマクロモノマーが80g得られた（収率90%）。なお末端へのメタクリロイル基の導入率は86%であった。また、ガラス転移温度は102℃であった。

【0020】実施例1 EA/MMAグラフト共重合体の合成

参考例1にて合成した片末端にアクリロイル基を有するMMAマクロモノマー40g、EA60g、過酸化ベンゾイル（BPO）0.5gを一括でトルエン300mlに溶解し、十分に窒素置換した後、80℃で3時間反応させた。この反応物をヘキサンで再沈した後真空乾燥し、EA/MMMAグラフト共重合体（EA/MMA=60/40）84gを得た（収率84%）。得られたグラフト共重合体の収率、全光線透過率、引張強伸び及び耐候性を表1に示した。

【0021】実施例2 EA/MMAグラフト共重合体の合成

参考例1と同様の方法にて合成した片末端にアクリロイル基を有するMMAマクロモノマー60g、EA40g、BPO0.5gを一括でトルエン300mlに溶解し、十分に窒素置換した後、80℃で3時間反応させた。この反応物をヘキサンで再沈した後真空乾燥し、EA/MMMAグラフト共重合体（EA/MMA=40/60）90gを得た（収率90%）。得られたグラフト共重合体の収率、全光線透過率、引張強伸び及び耐候性を表1に示した。

【0022】実施例3 BA/MMAグラフト共重合体の合成

参考例1と同様の方法にて合成した片末端にアクリロイル基を有するMMAマクロモノマー40g、BA60g、BPO0.5gを一括でトルエン300mlに溶解し、十分に窒素置換した後、80℃で3時間反応させた。この反応物をメタノールで再沈した後真空乾燥しBA/MMMAグラフト共重合体（BA/MMA=60/40）86gを得た（収率86%）。得られたグラフト共重合体の収率、全光線透過率、引張強伸び及び耐候性を表1に示した。

【0023】実施例4 LMA/MMAグラフト共重合体の合成

参考例2にて合成した、片末端にメタクリロイル基を有するMMAマクロモノマー40g、LMA60g、BPO0.5gを一括でトルエン300mlに溶解し、十分に窒素置換した後、80℃で3時間反応させた。この反応物をメタノールで再沈した後真空乾燥しLMA/MMMAグラフト共重合体（LMA/MMA=60/40）85gを得た（収率85%）。得られたグラフト共重合体の収率、全光線透過率、引張強伸び及び耐候性を表1に示した。

【0024】比較例1 片末端にスチリル基を有するMMAマクロモノマーの合成

乾燥アルゴン下で200mlの無水THF中にビニルフェニルケテンメチルトリメチルシリルアセタール（VPKT

SA) 1.2g (5.0mmol) とトリシジメチルアミノスルファートリメチルシリルピフルオライド (TAS⁺(CH₃)₃SiF₆⁻) 0.03g (0.11mmol) と乾燥MMA 100g (1.0mol) を加え、0℃で3時間重合させた。5%メタノール入りヘキサン液に加え、沈殿物を50℃で12h 真空乾燥し、M_n=22000、M_w/M_n=1.20の片末端にスチリル基を有するMMAマクロモノマー-90gを得た(収率90%)。スチリル基の導入率は100%であった。

【0025】このMMAマクロモノマー-40g、BA60g *

*、BPO 0.5gを一括でトルエン300mlに溶解し十分に窒素置換した後、80℃で3時間反応させた。この反応物をメタノールで再沈した後真空乾燥し、BA/MMAグラフト共重合体(BA/MMA=60/40) 80gを得た(収率80%)。得られたグラフト共重合体の収率、全光線透過率、引張強伸度、及び耐候性を表1に示した。

【0026】

【表1】

	収 率 %	全 光 線 透 過 率 %	引 張 弾 性 率 kg/cm ²	破 断 強 度 kg/cm ²	破 断 伸 度 %	耐 候 性	
						伸 度 保 持 率 %	Δ Y I
実 施 例 1	9 0	9 0	2 0 0 0	1 8 0	2 0 0	9 5	1
" 2	8 4	9 1	8 0 0 0	2 9 0	1 2 0	9 6	1
" 3	8 6	8 9	2 0 0 0	1 7 0	2 2 0	9 5	2
" 4	8 5	8 8	2 0 0 0	1 7 0	2 3 0	9 5	1
比 較 例 1	8 0	8 0	1 5 0 0	1 0 0	9 0	8 5	4

【0027】

【発明の効果】本発明のグラフト共重合体の製造法によれば、グラフト共重合体の幹部を構成する(メタ)アクリル酸エステルと枝部を構成する(メタ)アクリル酸エステルの成分を幅広い範囲で選択可能で、かつ幹部の鎖 ※

※長と共に及び枝部の鎖長も制御された(メタ)アクリル系グラフト共重合体を高収率の製造することができる。また本発明の製造法によれば透明性、耐候性、機械的性質に優れた(メタ)アクリル樹脂、エラストマーを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 中田 章
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
ン株式会社中央研究所内

★

★(72)発明者 山本 直己
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
ン株式会社中央研究所内